価数揺動の理論の現状(アンダーソンモデルの厳密解とその応用に関する理論的研究,科研費研究会報告)

倉本, 義夫

価数揺動の理論の現状

東北大・工　倉本義夫

§1. 序論

本稿は，1984年8月27日から30日迄，西ドイツのケルンで行なわれた，第4回価数揺動国際会議で報告された理論の論文，及び最近出版されたか或いはプレプリントが出回っている論文のうちから，いくつかを主観的に選んでその方法を概観しよう，というものである。従って理論の現状を客観的・網羅的にまとめたものではないことをお断わりしておく。また対象にする理論は，価数揺動系の正常相（重い電子流体相）ないしは希薄な価数揺動系を微視的に研究するものに限られ，現象論的な研究及び最近盛んになっている、重い電子による超伝導に関する研究には触れない。

価数揺動の研究は，ここ数年加速度的に活発になり，ほぼ毎年国際会議が開催されている。活発化の理由のひとつは，f電子系の相関がd電子系のそれよりも格段に大きく，伝統的なバンド描像だけでは理解できない興味ある現象が，多くの物質において発見されていることにあろう。今回のケルンの会議での最重要主題は，(1)重い電子流体の形成，及びその超伝導，(2)X線分光学的研究，特にCe及びその化合物，(3)摂動論的接近，特に$4f$殻縮重度nの逆数に関する展開，とまとめることができよう。これらの三つの主題については，各々パネル討論が持たれた。

会議への参加者は，26ヵ国から約250名を数え，25の招待講演，約200の寄稿論文によるポスターセッション，及びパネル討論が行なわれた。日本からの参加者は10人程度であったが，東北大学からの参加者が半数以上であったのが目立った。理論と実験の論文数の比率はほぼ1対2であり，急速に発展している実験的研究の後を，理論が数歩後から追随している，という印象を受ける。この形は，この分野の隆盛が少なくとも今後数年間，恐らくはそれ以上続くことを示唆している。

以下，実験の議論を全く省いて，具体的に理論の概観を進めることにする。

§2. 理論的接近法の概観

価数揺動の理論は，大半が軌道縮退を許すように一般化されたAnderson模型，及び価数揺動イオンを周期的に並べた，周期的Anderson模型（Anderson lattice とも呼ばれる）を用いてなされている。後者のハミルトニアンは次のように書かれる。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_f + \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_{hyb}, \tag{1}$$

$$\mathcal{H}_f = \sum_{i,\beta} \varepsilon_\beta f_{i\beta}^{+} f_{i\beta} + \frac{1}{2} U \sum_i \sum_{\beta \neq \beta'} f_{i\beta}^{+} f_{i\beta} f_{i\beta'}^{+} f_{i\beta'}, \tag{2}$$

$$\mathcal{H}_{hyb} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i\beta} \sum_{\underline{k}\nu\sigma} [\langle i,\beta | V | \underline{k}\nu\sigma \rangle f_{i\beta}^{+} c_{\underline{k}\nu\sigma} + h.c.], \tag{3}$$

$$\mathcal{H}_c = \sum_{\underline{k}\nu\sigma} \varepsilon_{\underline{k}\nu} c_{\underline{k}\nu\sigma}^{+} c_{\underline{k}\nu\sigma}. \tag{4}$$

ここで，$f_{i\beta}^{+}$ は R_i サイトで量子数 β を持つ f 電子を作る演算子であり，U は f 電子間のクーロン反発力である。また $c_{k\nu\sigma}^{+}$ は，バンド指数 ν，運動量 k，スピン σ を持つ伝導電子の生成演算子である。このモデルは，Ce 及びその化合物の価数揺動を議論する際に有用と思われる。また Yb 化合物では，$4f^{13}$ と $4f^{14}$ の配置が問題となるので，上記モデルの電子とホールを入れ替えて考えればよい。$4f^1$ 状態が完全に縮退している場合には，$\mathcal{H}_f$ の中の ε_β は，共通の $4f^1$ 準位 ε_f で置き換えられる。また希薄系では，サイト i についての和を省き，$R_i = 0$ と考えてよい。

Anderson 模型では無視されている各種の相互作用，例えば $f-c$ 間のクーロン反発力等が，実際の系で本当に重要でないかについては，未だ解答がない[1]。しかし本稿では，他のモデルに関する理論的接近については触れない。U が小さくない場合の Anderson 模型は，希薄系・周期系共に近藤効果を内包している。従ってその満足すべき解法は，モデルの単純な外観とは裏腹に困難を極める。このモデルはまた，磁気的秩序及びその他の秩序状態の可能性を与える豊かな内容を持つ。現在行なわれている微視的接近法としては，以下のものが列挙できる。

(I) 厳密解（Bethe 仮説法，くりこみ群法）
(II) U に関する展開法
(III) 汎関数微分法
(IV) 一般化された Wick の定理を用いる方法（松原グリーン関数法，Thermo-field dynamics）
(V) "slave boson" 法（汎関数積分法）
(VI) Goldstone 型摂動展開法

このうち，(I)は可能ならば最も望ましいものであり，希薄系については既に，結晶場分裂等がある場合についても解が得られている[2]。但し，混成行列要素 $\langle\beta|V|k\nu\sigma\rangle$ は等方的と仮定しなくてはならない。Bethe 仮説法は，Wilson 流のくりこみ群法の結果[3]と同一の熱力学的結果を，かなりの程度解析的に与えることができる。しかし，サイト間相互作用のある場合には適用できない[4]。また，Bethe 仮説法とくりこみ群法は共に，動力学的結果を出すことができない。従って(II)以下の方法が存在理由を持つ。

(II)の U 展開法では，基底状態がフェルミ流体とわかっている場合には，形式的に無限次迄の展開を考えることができる。これはランダウのフェルミ流体理論に対応するが[5]，その場合と同様に，ダイアグラムの解析から絶対零度において有用な恒等式（Ward-Takahashi identity）を得ることができる。最近，小山・立木[6]は，希薄系で得られている結果[7]を周期系に拡張する試みを行なっている。また具体的に有限次数迄の展開を実行することは，軌道縮退のない非対称 Anderson 模型（$\varepsilon_f + U/2 \neq 0$）に対して，Zlatić-Horvatić によりケルンの会議で報告されている。

(III)の汎関数微分法は，仮想的な外場の下でのグリーン関数の運動方程式を，外場についての汎関数微分により表わすことから出発する。この方法を Anderson 模型に適用することは，軌道縮退がない場合について Arai によりなされている[8]。彼の結果によると，帯磁率の温度依存性はくりこみ群法による結果とほぼ完全に一致する。また，(III)の方法が絶対

零度，或いは近藤温度 T_K より十分低い温度でしか有効でないのに対して，荒井の方法は T_K の上下両方で適用できるようである。但し，基底状態がフェルミ流体になっているかは疑わしい。

さて，(III)以下の方法では，はじめからUを無限大としたモデルを考える。有限温度においては，$U=\infty$ として $\mathcal{H}_{hyb}$ を摂動とみなす展開は，系の局在モーメント的振舞を自然に導くことができる。また絶対零度におけるフェルミ流体的振舞は，$U\to\infty$ の極限迄継続することが，Bethe 仮説法による厳密解で証明されている。[9] 従って $U\to\infty$ による系の単純化は，価数揺動の中心問題である，局在モーメント的振舞とフェルミ流体的振舞とのクロスオーバー現象を取り逃すことにはならない。

(IV)，(VI) の方法では，4f殻状態 $|\alpha\rangle$ から $|\beta\rangle$ への遷移を記述する演算子として，$X_{\beta\alpha}\equiv|\beta\rangle\langle\alpha|$ を導入する。$X_{\beta\alpha}$は，一般にはフェルミオンにもボゾンにも対応しない交換関係に従う。これらの演算子を使うと，(2)，(3) は

$$\mathcal{H}_f=\sum_{i,\beta}\varepsilon_\beta X_{\beta\beta}(\underline{R}_i), \tag{5}$$

$$\mathcal{H}_{hyb}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum\left[\langle i,\beta|V|\underline{k}\nu\sigma\rangle X_{\beta 0}(\underline{R}_i)c_{\underline{k}\nu\sigma}+h.c.\right], \tag{6}$$

と書き換えることができる。$\mathcal{H}_{hyb}$ を摂動とみなすと，任意の物理量 A 及び B の虚時間空間での相関関数は，

$$\Phi_{AB}(\tau)=\langle T_\tau A_H(\tau)B_H(0)\rangle=\langle T_\tau A(\tau)B(0)S(\beta)\rangle_0/\langle S(\beta)\rangle_0, \tag{7}$$

$$S(\beta)=T_\tau\exp\left[-\int_0^\beta \mathcal{H}_{hyb}(\tau)d\tau\right], \tag{8}$$

と書ける。但し，$A_H(\tau)$，$B_H(0)$ は Heisenberg 表示，その他の量は $\mathcal{H}_0=\mathcal{H}_f+\mathcal{H}_c$ に関する相互作用表示である。$\langle\cdots\rangle_0$ は $\mathcal{H}_0$に関する統計平均を表わす。$\Phi_{AB}(\tau)$ を摂動展開する際に，$X_{\alpha\beta}$に対して通常の Wick の定理を使うことはできない。(IV)の方法では，この定理を一般化し，Feynman 図形を用いた解析を行なう。定理の例を証明なしに示そう。

$$\langle T_\tau X_{\beta 0}(\tau)A_1(\tau_1)\cdots A_n(\tau_n)\rangle_0=\sum_{j=1}^{n}(-1)^{P_j}T\sum_n\frac{e^{-i\varepsilon_n(\tau-\tau_j)}}{i\varepsilon_n-\varepsilon_\beta}\langle T_\tau A_1(\tau_1)\cdots[X_{\beta 0},A_j]_\pm(\tau_j)\cdots A_n(\tau_n)\rangle_0 \tag{9}$$

ここで右辺の交換子 $[\ ]_\pm$ は，A_j がフェルミ的演算子（電子数を奇数個変化させる）の時は＋，その他の時は－を取ることを示し，P_jは $A_1,\cdots,A_{j-1}$ に含まれるフェルミ的演算子の数である。右辺の平均に現われる演算子の数はn個であり，左辺の演算子数 $n+1$ より一つ少なくなっていることに注意されたい。通常の Wick の定理は，右辺の交換子がc数の場合に対応する。一般化された Wick の定理に基づいた松原グリーン関数法は，はじめスピン系においてなされ[10]，更に Zaitsev により Hubbard 模型に適用された[11]。Anderson模型に対する適用は主にソ連でなされているが[12]，筆者も試みたことがある[13]。この方法では，分母の $\langle S(\beta)\rangle_0$ を分子の一部で相殺させるために，一般化された cumulant 定理[14]を援用する。そのために，通常の Feynman 図形の他に cumulant を表わす図形を導入する。cumulant

の導入により，サイト内過程とサイト間過程は形式的に同等に扱われる。従ってこの形式は高密度価数揺動系に適用できる。しかし実際に高次の摂動過程を計算するのは，かなり煩雑である。

最近，松本・梅沢[15]は，彼らが長年唱導している Thermo-field dynamics を $U=\infty$ の Anderson 模型に適用した。彼らの方法も(VI)の範ちゅうにはいるが，松原グリーン関数の代わりに，実時間における2行2列の行列グリーン関数を用いる所が異なっている。一般化された Wick の定理は，虚時間の場合と殆んど同じである。もう一つの興味ある相違点は，$\langle S(\beta)\rangle_0$ に対応する量が，$\langle T_C \exp[-i\int \mathcal{H}_{hyb}(t)dt]\rangle_0$ となり，この量は恒等的に1となる点である。ここで積分路 C は，複素時間平面ではじめ $-\infty$ から $+\infty$ に行き，帰りは $+\infty-\frac{i}{2}\beta$ から $-\infty-\frac{i}{2}\beta$ に戻るものであり，T_C はその積分路にそっての順序づけを表わす。即ち，松本・梅沢の方法では Keldysh のよりポピュラーな方法と同様，[6] 分母 $\langle S(\beta)\rangle_0$ の相殺は cumulant の導入なしに行なわれる。cumulant を使わないために，サイト間相互作用に関してはいわゆる排除体積効果（excluded volume effect）の問題[17]が出てくる。また高次の摂動過程の計算はやはり相当煩雑である。現在の所，(VI)の方法のうちで，松原グリーン関数法と Thermo-field dynamics のどちらが優れているかを判断することは難しい。

さて，今迄に最も具体的な研究が進んでいるのは，(V)及び(VI)の方法である。これらについては，次に章を改めて紹介する。

§3. slave boson 法

この方法は，Read-Newns[18] 及び Coleman[19] により提唱されているものであり，演算子 $X_{\beta 0}$ に対して，$X_{\beta 0}=f_\beta^+ b$ とフェルミオン生成演算子 f_β^+ 及びボゾン消滅演算子 b を割り振る。他のいくつかの演算子の読み換えは，$X_{\beta\beta}\to f_\beta^+ f_\beta$，$X_{00}\to b^+ b$ のように行なう。ここで，4f 状態の完全性

$$\sum_\beta f_\beta^+ f_\beta + b^+ b = Q = 1 \tag{10}$$

を満たすように Fock 空間を制限すれば，X 演算子を用いたモデルと等価なモデルが得られる。ここで現われたボゾンは Coleman により，slave boson と名づけられている。

Fock 空間の制限は，例えば Abrikosov が近藤モデルで用いたごとく，[20] 仮想的な化学ポテンシャル λ を f 粒子（f_β 及び b）に対して導入することにより達成される。[21] この手続きは，Anderson 模型においては初め Barnes[22] により適用されている。Abrikosov 流の手続きに従い $\lambda\to\infty$ の極限をとると，実は $\langle S(\beta)\rangle_0$ を分母分子で相殺することはできなくなる。[23] このため Abrikosov の手続きよりも，§4 で述べる方法の方が簡明である。

Read-Newns は，Fock 空間の制限を余分な積分の導入により達成した。[18] 即ち，Anderson 模型の分配関数 Z を

$$Z = \mathrm{Tr}_{(Q=1)} \exp(-\beta\mathcal{H}) = \int_{-\pi/\beta}^{\pi/\beta} \frac{\beta d\lambda}{2\pi} \mathrm{Tr} \exp[-\beta\mathcal{H} + i\beta\lambda(Q-1)], \tag{11}$$

のように表わす。ここで右辺の Tr は Q に関する制限なしにとることができる。このよう

に，余分の積分で拘束条件を実現することは，統計力学や場の量子論ではしばしば行なわれている。Abrikosov の方法と比べると，∞ の代わりに時間変化する化学ポテンシャルを導入したことに対応する。

さて，多体問題の技法を適用するために，Z を汎関数積分で書き直す。即ち，

$$Z=\int \mathcal{D}(f, f^+, c, c^+, b, b^+)\int_{-\pi/\beta}^{\pi/\beta}\frac{\beta d\lambda}{2\pi}\exp\left[-\int_0^\beta \mathcal{L}(\tau)d\tau\right], \tag{12}$$

$$\mathcal{L}(\tau)=\sum_\beta f_\beta^+(\tau)\left(\frac{\partial}{\partial\tau}+\varepsilon_f-i\lambda\right)f_\beta(\tau)+b^+(\tau)\left(\frac{\partial}{\partial\tau}-i\lambda\right)b(\tau)$$
$$+\sum_{k\nu\sigma}c_{k\nu\sigma}^+(\tau)\left(\frac{\partial}{\partial\tau}+\varepsilon_{k\nu}\right)c_{k\nu\sigma}(\tau)+i\lambda+\mathcal{H}_{hyb}(\tau). \tag{13}$$

ここで $\mathcal{D}(f, f^+\cdots)$ は，Grassmann 数（反交換数）$f_\beta(\tau)\cdots c_{k\nu\sigma}^+(\tau)$，及び c 数 b^+, b に関する汎関数積分を表わす。この形の汎関数積分は，場の量子論で良く使われ，最近の教科書[24]には詳しく説明されている。今，最も簡単な近似として，c 数の汎関数積分を鞍点法で評価する。この近似は $\langle b\rangle$, $\langle b^+\rangle$, $\langle\lambda\rangle$ の値を，自由エネルギーが最小になるように選ぶことに対応し，一種の平均場近似とみなせる。この結果，残った自由度としてのフェルミオンのハミルトニアンに対して，仮想束縛状態型のものが得られる。但し，f 準位及び混成の大きさは，

$$\varepsilon_f\to\varepsilon_f^*=\varepsilon_f+\frac{n\Delta_0}{\pi}\ln\left[D(\varepsilon_f^{*2}+\Delta^2)^{-\frac{1}{2}}\right], \tag{14}$$

$$|V^2|\to|\langle b\rangle|^2|V|^2=(1-n_f)|V|^2, \tag{15}$$

のようにくりこまれる。ここで，n は $4f^1$ 状態の縮重度，$\Delta_0=\pi V^2\rho_c$（ρ_c は伝導電子の状態密度），$\Delta=|\langle b\rangle|^2\Delta_0$，$n_f=\sum_\beta\langle f_\beta^+f_\beta\rangle$ である。

こうして出てくる仮想束縛状態は，近藤効果による準粒子の共鳴準位に対応している。ここで用いられた近似は非常に粗いように見えるが，$n\to\infty$ で正しくエネルギーの尺度を与えていることは注目に値する。さて，ボース場の鞍点からのゆらぎを取り入れると，結果がどう変わるかを考えてみる。すぐ予想されることは，ゆらぎが $\langle b\rangle\neq 0$ という対称性の破れを回復して，$\langle b\rangle=0$ にするだろう，ということである。この場合，仮想束縛状態も消えてしまうのだろうか？

Coleman は，Read-Newns により導入された位相変換を使ってこの問題を考察している。[7] 即ち，$f_\beta(\tau)\to f_\beta(\tau)e^{i\theta(\tau)}$，$b(\tau)\to b(\tau)e^{i\theta(\tau)}$，$\lambda\to\lambda-\dot{\theta}(\tau)$ の変換に対して(13)式の Lagrangian $\mathcal{L}(\tau)$ が不変であることを考慮すると，$b(\tau)=r(\tau)\exp[i\theta(\tau)]$ により，実数の場 $r(\tau)$, $\theta(\tau)$ を導入することが便利である。この新しい変数では，$f_\beta(\tau)\to f_\beta(\tau)e^{i\theta(\tau)}$ の変換を同時に行なうことにより，$\theta(\tau)$ に関する汎関数積分は定数因子として分離される。これと似た手法は，ゲージ場の量子化の際に，Faddeev-Popov により用いられている。[25] また，積分 $d\lambda$ を汎関数積分 $\mathcal{D}\lambda$ で置き換えても Z には定数因子の違いが出るだけである。さて，$\langle b\rangle\to 0$ をもたらすゆらぎは，元々の $\mathcal{L}(\tau)$ が θ に関して縮退していることから生じた。従って，このゆらぎを変数変換で分離することにより，$\langle b\rangle=0$ でも $\langle r\rangle\neq 0$ になり得る。この場合，自発的対称性の破れはなくとも，仮想束縛状態の描像が成立する。

Coleman は，鞍点からのゆらぎを調和近似で取り入れると，

$$\langle b(\tau)\, b^{+}(0)\rangle \longrightarrow \tau^{-\alpha} \qquad (\tau\to\infty) \tag{16}$$

となることを主張している[19]。ここで指数 $\alpha = n_f^{2}/n$ は Read により見出されていたものである[18]。Readは，ボゾン $b(\tau)$ の相関が指数関数的にではなく，ベキ関数的にゆっくりと減衰することが，$\langle b\rangle \neq 0$ とした平均場近似が定性的に正しいことの原因になっている，と論じている[18]。このことは，Kosterlitz-Thouless[26]の"準秩序相"の類推である。同様の類推は，以前場の理論のモデル（SU(n) Gross-Neveu 模型）に対してなされている[27]。鞍部点からのゆらぎを調和近似で考慮する近似は，自由エネルギーに対して $1/n$ の精度迄正しい，と主張されている[19]。

(16)の赤外発散は，位相変換で巧妙に取り扱われる。というのは，フェルミ流体的基底状態が実現されていれば，本来観測量には現われない筈のベキ関数的特異性は，元の f 電子のグリーン関数（$T=0$）

$$G_f(i\varepsilon) = -\int_0^{\infty} d\tau\, e^{i\varepsilon\tau} \langle T_\tau\, f_\beta(\tau)\, b^{+}(\tau)\, b(0)\, f_\beta^{+}(0)\rangle \tag{17}$$

では f_β と b^{+} で相殺されている。この点については，別の角度から §4 で再論する。一般に，位相 θ のゆらぎに帰因する赤外発散を扱うことは，相当微妙な問題であり，Read-Newns 及び Coleman の議論を確定したものとみなすことはしばし留保したい。

slave boson を導入した汎関数積分による扱いの優れた点と，限界を以下にまとめておこう。優れた点は，(A)低温での系のエネルギー尺度を，一種の平均場近似で簡単に与えられること，及び(B)ゆらぎを調和近似で取り入れる範囲では，希薄系と周期系の両方に対して実行可能な枠組であること，等である。限界は，(C)温度が近藤温度 T_K 程度になると，非調和的ゆらぎが重要になるため，クロスオーバーの扱いは極めて困難であること，及び(D)励起スペクトルに関しても，T_K より小さいエネルギー範囲しか取り扱えないこと，等である。結局汎関数積分法は，出発点は異なっていても，(II)で挙げたU展開の枠組と非常に似た性格を持っていることがわかる。しかし，くりこみ定数を実際に与えることができ，重い電子流体を元のハミルトニアンのパラメターで議論できる点では，より優れた方法といえる。

§4. Goldstone 型摂動展開法

この方法は(7)式の相関関数を評価する際に，一般化されたWickの定理もslave bosonも使わず，摂動過程をそのまま時間の順序に従って追跡しようとする考え方をとる。従って(7)式の分母と分子は別々に計算される。$\langle S(\beta)\rangle_0$は系の分配関数と関係している。本方法では，グリーン関数の代わりに，resolvent と呼ばれる量が基本的役割を果たす。一体や二体のグリーン関数は，resolvent を用いて導出される。

Anderson 模型の分配関数 Z を，$Z = Z_c Z_f$，$Z_c = \mathrm{Tr}_c \exp(-\beta \mathcal{H}_c)$ と表わすと，$\mathcal{H}_{hyb}$ の効果をくりこんだ f 電子部分 Z_f は，希薄系においては

$$Z_f = \int_C \frac{dz}{2\pi i} e^{-\beta z} \mathrm{Tr}_f [z - \mathcal{H}_f - \Sigma(z)]^{-1}, \tag{18}$$

で与えられる。ここで積分路Cは，反時計回りの無限に大きい円，対角行列$\Sigma(z)$は，$\mathcal{H}_{hyb}$の効果により生ずる自己エネルギーである。$\mathcal{H}_{hyb}$がなければ，(18) は $Z_f = \mathrm{Tr}_f \exp(-\beta \mathcal{H}_f)$ に帰着する。(18)式右辺の行列要素 $R_0(z) = [z - \Sigma_0(z)]^{-1}$，及び $R_\beta(z) = [z - \varepsilon_\beta - \Sigma_\beta(z)]^{-1}$ が，各々くりこまれた $4f^0$状態及び $4f^1$状態を記述する resolvent である。

$4f^1$状態の縮重度nが大きい時には，摂動過程に対応する goldstone図形のうち，伝導電子線が交叉しないものだけを考慮する近似が有効になる。交叉のある過程は，中間状態で縮退度nを十分利用することができないので，交叉のない図形よりも摂動の各次数で少なくとも$1/n$ だけ小さくなる。交叉のない図形をすべて考慮して resolvent を求める近似を non-crossing approximation (NCA) と呼ぶことにする。

NCA は色々なグループにより，独立に到達された。[21,28-31] この近似が"conserving 近似"の一つであり[32]，種々の保存則と総和則を満足していることは筆者により示された。[33] f電子のグリーン関数及び動的帯磁率は次式により与えられる。

$$G_f(i\varepsilon_n) = Z_f^{-1} \int_C \frac{dz}{2\pi i} e^{-\beta z} R_0(z) R_J(z + i\varepsilon_n), \tag{19}$$

$$\chi(i\nu_n) = Z_f^{-1} C_M \int_C \frac{dz}{2\pi i} e^{-\beta z} R_J(z) R_J(z + i\nu_n), \tag{20}$$

$$C_M = \frac{1}{3} (g_J \mu_B)^2 J(J+1)(2J+1). \tag{21}$$

ここで $4f^1$ 状態は完全に縮退している，として $R_\beta \to R_J$ と書いた。これらの式は，エネルギーの実軸にそっての積分に書き換えることができる。その場合，$T \to 0$ では Boltzmann 因子 $e^{-\beta z}$ の扱いが問題になる。これはスペクトル関数 $\eta_\gamma(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \mathrm{Im} R_\gamma(\varepsilon + i\delta)$ $(\gamma = 0, J)$ の他に，別のスペクトル関数

$$\xi_\gamma(\varepsilon) = Z_f^{-1} e^{-\beta\varepsilon} \eta_\gamma(\varepsilon) \tag{22}$$

を導入することで解決される。[34] $\eta_\gamma(\varepsilon)$ 及び $\xi_\gamma(\varepsilon)$ は Z_f を含まない積分方程式により決定されるので，実際には Z_f を計算する必要はない。$\xi_\gamma(\varepsilon)$ と $\eta_\gamma(\varepsilon)$ は有限温度では，すべてのεで有限であり，絶対零度では，基底状態エネルギー $\varepsilon = \Delta E$ でベキ発散する。NCA を用いた詳しい結果の報告は文献[21,30,31,34,35] を参照していただくことにして，ここでは，Müller-Hartmann の最近の仕事[36] を紹介する。

絶対零度では，resolvent に対する積分方程式は微分方程式に還元される。

$$\Sigma_0'(z) = n W_0 R_J(z), \qquad \Sigma_J'(z) = W_0 R_0(z). \quad (W_0 = V^2 \rho_c) \tag{23}$$

この方程式は，初め稲垣により別の立場から導かれていた。[37] ここで伝導帯のバンド巾Dは，自己エネルギーのくりこみ操作を通じて∞にとることができる。この極限操作は，系の universality の議論から正当化される。[38] Müller-Hartmann は，(23)及び $\xi_\gamma(\varepsilon)$ に対する微分方程式を用いて，$G_f(\varepsilon)$ のフェルミ面における値を解析的に求めた。結果は，

$$G_f(0+i\delta)=\frac{1}{(n+1)W_0}\left[1-\frac{\pi}{n+1}\cot\frac{\pi}{n+1}-\frac{n+1}{n}n_f-\frac{i\pi}{n+1}\right], \qquad (24)$$

となる。[36] この結果は，フェルミ流体理論による厳密な結果と $n\to\infty, n_f\to 1$ の極限以外では矛盾する。実は，この矛盾は，NCAによる状態密度が $\varepsilon=0$ に cusp を持つことと関連している。$\varepsilon\neq 0$ における状態密度の値は，数値計算によると，フェルミ流体理論による帰結と殆んど一致している。[34,38] cusp の由来は，resolvent が $\varepsilon=\Delta E$付近でベキ関数的特異性

$$R_0(\varepsilon)\sim(\Delta E-\varepsilon)^{\tilde{\alpha}-1}, \quad R_J(\varepsilon)\sim(\Delta E-\varepsilon)^{-\tilde{\alpha}}, \quad \tilde{\alpha}=1/(n+1) \qquad (25)$$

を持つことにある。ベキ関数的特異性はAndersonの直交定理と調和し，正しい帰結であるが，この特異性が状態密度のような観測量に迄現われてしまったのは理論の欠陥を示す。ここで§3の(16)式を思い出してみる。(16)の左辺は $R_0(\varepsilon)$ の Laplace 変換に対応する。(25)では，ベキ発散の指数 $\tilde{\alpha}$ が $\alpha=n_f^2/n$ と異なっているが，非観測量の赤外発散という面では共通している。本理論では，隠れた対称性（位相自由度）を利用していない。

観測量における特異性の除去は，$1/n$ に関する摂動論の見地からは高次の過程である，交叉したグラフをとり入れることなしには不可能である。しかし，特異性が現われるエネルギー領域は $|\varepsilon|\lesssim T_K^2(nW_0)^{-1}$ の程度であり，近藤領域でのエネルギー尺度 T_K に比べて格段に小さい。[36] 従って，フェルミ流体的基底状態が T_K より小さいエネルギー尺度を持たないことを利用して，NCA が正確な結果を与えるエネルギー領域からの内挿をすることができる。Müller-Hartmann と筆者は，この内挿法を系統的に実行することにより，絶対零度における状態密度及び動的帯磁率に対して，解析的な表現を得ることができた。[39]

Goldstone型摂動展開を周期的Anderson模型に拡張する仕事は，最近筆者により試みられている。[40] 価数揺動イオンの数Nが巨視的になる系では，示量変数ではない分配関数を直接扱うのは困難である。cumulant を使わずにこの困難を避けるトリックとして，筆者は(18)式の Z_f を $Z_N=Z_{N-1}Z_f$ と定義し直すことを採用した。ここで Z_{N-1} は，あるサイトで仮想的に4f状態が欠損している場合の分配関数，Z_N は全系の分配関数である。こうすると，相関関数に対する Goldstone 図形としては，全体としてつながった図形のみを考慮すればよい，という規則が cumulant の概念なしに出てくる。しかし，Thermo-field dynamics[15] と同様，排除体積効果を考慮しなくてはならない。ここでサイト間相互作用で結びつけられる隣接有効サイト数zが大きいことに注目すると，$1/z$ を展開パラメターとして，近似理論を展開することが可能である。[40] この方法と§3の方法を比べると，本方法の利点としては，(A) T_K の上下で有効であり，クロスオーバー現象を扱えること，及び，(B)励起スペクトルについても T_K を含む広い範囲をカバーできること，(C) 近藤効果と，RKKY 相互作用の競合を調べられること，等が挙げられる。一方困った点としては，(D) 膨大な数値計算が必要である，ということがある。従ってボース場に対する平均場近似，及びそこからの調和的ゆらぎ迄を扱う限りでは，汎関数積分法が便利であろうし，もっと大きいゆらぎの効果迄取り入れる必要のある時には，本章の方法が適していると考えられる。希薄系の場合と同様，周期系に対する NCA でも赤外発散の一部が動的な観測量に残

る，と考えられる。これは文献[37]と同様の手続きで除くことができるだろう。

§5．まとめ

「理論の現状」と銘うちながら，筆者の力不足と不勉強の故もあり，かなり偏った紹介になってしまった。本稿で触れなかった理論的方法の中にも，有用なものがあり得ることを注意したい。例えば，Gunnarsson－Schönhammer の方法[41]は(VI)の方法に近いと思われるが，絶対零度においてはより直接的に相関関数を計算できる。

かつて，希薄系における近藤効果の摂動論的接近が遭遇した困難は，裸の結合定数が小さいにも拘らず，くりこまれた結合定数はこの限りではない，という事情に由来する。この困難は，Bethe 仮説法による厳密解の出現によって解消されたわけであるが，摂動論的接近においても，新しい考え方に基づく強力な方法が発展していることを強調したい。この発展の中心は，裸の結合定数を展開パラメターとみなすことをせずに，$1/n$ なり $1/z$ なりを展開パラメターとして，自己無撞着な摂動論を実行する考え方にある。この考え方を取り入れることができる方法は，(III)，(V)，(VI)であろう。新しい摂動論の着想は，もち論統計力学や場の量子論における先例にヒントを得たものである。ε 展開や $1/n$ 展開は，物性物理学者にも良く知られているが，最近の場の量子論においても，これらの摂動展開理論はかなり発達をとげているようである[42]。

高密度価数揺動系の研究において，究極的には Bethe 仮説法に比肩し得るエレガントな理論が見出されるかも知れない。しかし当面は，泥臭い数値計算を駆使して得られる知識の蓄積が必要ではないか，と筆者には思える。当分野では刺激的な実験データが次々と報告されていて，それが原理的に興味深く，かつ困難な理論的問題と直接結びついている。この意味で，価数揺動現象は最近の物理学の一大高峰を形成していると感じられる。

参考文献

1) R.D. Parks：第4回価数揺動国際会議（ICVF IV）議事録。Parks は c－f 間のクーロン力が軽希土類系の XPS に見られる二重ピーク構造の原因としている。
2) P. Schlottmann：Proc. ICVF IV，Z. Phys. B55, 293 (1984)；N. Kawakami and A. Okiji：preprint
3) H.R. Krishnamurthy, J.W. Wilkins, K.G. Wilson：Phys. Rev. B21, 1044 (1980)
4) H. Kaga and T. Sumiya：Phys. Lett. 100A, 94 (1984) は変形された周期的 Anderson 模型に Bethe 仮説を適用している。この模型のサイト間相互作用は通常の形ではない。
5) D.C. Langreth：Phys. Rev. 150, 516 (1966)
6) T. Koyama and M. Tachiki：preprint
7) K. Yosida and K. Yamada：Prog. Theor. Phys. 53, 1286 (1975)；H. Shiba：ibid. 54, 967 (1975)；A. Yoshimori：ibid. 55, 67 (1976)
8) T. Arai and J.W. Garland：Phys. Rev. Lett. 50, 378 (1983)；T. Arai and N. Kioussi：preprint
9) A.M. Tsvelick and P.B. Wiegmann：Adv. Phys. 32, 453 (1983) 及びその中の文献

10) V. G. Vaks, A. I. Larkin and S. A. Pikin : JETP 26, 188 (1968)
11) R. O. Zaitsev : JETP 43, 547 (1976)
12) A. F. Barabanov and A. M. Tsvelick : Sov. Phys. Solid State 21, 1855 (1979)
13) Y. Kuramoto : Z. Phys. B40, 293 (1981) ; Y. Kuramoto and C. Horie : Proc. ICVFIV.
14) R. Kubo : J. Phys. Soc. Jpn. 17, 1100 (1962)
15) H. Matsumoto and H. Umezawa : preprint
16) L. V. Keldysh : JETP 20, 1018 (1965)
17) R. B. Stinchcombe et al : Phys. Rev. 130, 155 (1963)
18) N. Read and D. M. Newns : J. Phys. C16, 3273 (1983), L1055 (1983); N. Read : preprint
19) P. Coleman : Proc. ICVFIV ; Ph.D Thesis (Princeton Univ.)
20) A. A. Abrikosov : Physics 2, 5 (1965)
21) P. Coleman : Phys. Rev. B29, 3035 (1984)
22) S. E. Barnes : J. Phys. F6, 1375 (1976)
23) H. Keiter : Z. Phys. 213, 466 (1968)
24) 例えば C. Itzykson and J-B. Zuber : Quantum Field Theory (McGraw Hill Inc. 1980)
25) L. D. Faddeev and V. N. Popov : Phys. Lett. B25, 29 (1967)
26) J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless : J. Phys. C6, 1181 (1973)
27) E. Witten : Nucl. Phys. B145, 110 (1978)
28) H. Keiter and G. Czycholl : J. Mag. Mag. Mat. 31-34, 477 (1983)
29) Y. Kuramoto : J. Mag. Mag. Mat. 31-34, 463 (1983)
30) F. C. Zhang and T. K. Lee : J. Appl. Phys. 55, 1936 (1984) ; Phys. Rev. B30, 1556 (1984)
31) N. Grewe : Z. Phys. B53, 271 (1983)
32) G. Baym : Phys. Rev. 127, 1391 (1962)
33) Y. Kuramoto : Z. Phys. B53, 37 (1983)
34) Y. Kuramoto and H. Kojima : Z. Phys. B57, 95 (1984)
35) H. Kojima, Y. Kuramoto and M. Tachiki : Z. Phys. B54, 293 (1984)
36) E. Müller-Hartmann : Z. Phys. B (to be published) and ICVFIV
37) S. Inagaki : Prog. Theor. Phys. 62, 1441 (1979)
38) Y. Kuramoto and H. Kojima : ICVFIV Proc.
39) E. Müller-Hartmann and Y. Kuramoto : to be published
40) Y. Kuramoto : to be published
41) O. Gunnarsson and K. Schönhammer : Phys. Rev. B28, 4315 (1983)
42) 例えば A. A. Migdal : Phys. Rep. 4, 199 (1983)